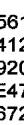


Process for production of printed circuit boards and use thereby**Publication number:** JP8503174 (T)**Publication date:** 1996-04-09**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:**

- international: B32B15/08; C25D3/04; C25D3/38; C25D3/58; C25D5/30; H05K3/00; H05K3/02; H05K3/46; B32B15/08; C25D3/02; C25D3/38; C25D3/56; C25D5/24; H05K3/00; H05K3/02; H05K3/46; (IPC1-7): C25D3/04; C25D3/38; C25D3/58; B32B15/08; C25D5/30; H05K3/00

- European: H05K3/02C2

Application number: JP19930511508T 19930930**Priority number(s):** WO1993SE00786 19930930; SE19920003327 19921106**Also published as:**

-  US5617629 (A)
-  WO9412008 (A1)
-  SE9203327 (A)
-  SE470277 (B)
-  EP0672334 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 8503174 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5617629 (A)**

PCT No. PCT/SE93/00786 Sec. 371 Date May 10, 1995 Sec. 102(e) Date May 10, 1995 PCT Filed Sep. 30, 1993 PCT Pub. No. WO94/12008 PCT Pub. Date May 26, 1994 The invention relates to a process for production of a copper clad, electrically insulated base for printed circuit boards, wherein a foil, of copper, copper alloy, aluminum or aluminum alloy by electroplating on preferably both sides furnished with a 1-35 μ m thick unpatterned layer of copper or copper alloy, is under heat and pressure laminated with the copper surfaces facing an electrically insulating, resin containing base. The copper layers are electroplated onto the foil in such a way that the layers after lamination strongly adhere to the insulating base and at the same time exhibit a very poor adhesion to the foil, which easily can be stripped from the copper layers without splitting these. The foil works during the lamination as a mold plate, whereby conventional mold plates can be excluded. The invention also comprises the use of such a copper clad foil as a combined mold plate and base for the copper layers during the lamination.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-503174

(43)公表日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl.⁶
B 32 B 15/08
C 25 D 5/30
H 05 K 3/00
// C 25 D 3/04
3/38

識別記号 J 9349-4F
9046-4K
R 6921-4E
9541-4K
9541-4K

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-511508
(86) (22)出願日 平成5年(1993)9月30日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)5月8日
(86)国際出願番号 PCT/SE93/00786
(87)国際公開番号 WO94/12008
(87)国際公開日 平成6年(1994)5月26日
(31)優先権主張番号 9203327-3
(32)優先日 1992年11月6日
(33)優先権主張国 スウェーデン(SE)

(71)出願人 メートフォイルス アーベー
スウェーデン国 エス-284 00 ペルス
トルブ ボックス 5000
(72)発明者 エーカストレム, ベント
スウェーデン国 282 00 ティユーリン
ゲ ペー・エル 3324
(74)代理人 弁理士 田中 浩 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリント回路基板の製造法およびその使用部材

(57)【要約】

本発明は、プリント回路基板用の電気的に絶縁されている銅または銅合金のクラッドの基材を作成する方法に関するものであって、厚さ1~35μmのパターン未形成の銅または銅合金の層が好ましくは両面に電気メッキにより形成されている銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルを、その銅または銅合金の面を電気絶縁性の樹脂含有基材に対接させた形で、加熱加圧下で積層する。銅または銅合金の層は、積層の後で上記絶縁性基材に強く接着し、かつ上記フォイルがこの銅または銅合金の層を引き裂くことなく銅または銅合金の層から容易に分離可能であるように、弱い対フォイル接着力を呈する状態にフォイルに電気メッキされている。このフォイルは積層を行う間はモールド板として作用して、従来のモールド板の使用を不要とする。また、本発明は、このような銅または銅合金のクラッドフォイルを、積層を行う間は銅または銅合金の層に対する一体化モールド板および基材として使用する方法を含んでいる。

【特許請求の範囲】

1. 厚さが $1\sim35\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim18\mu\text{m}$ の銅または銅合金の未バーナ化層を片面または好ましくは両面に電気メッキにより形成した銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金から成る箔を、電気絶縁性の樹脂含有基材に対し上記銅または銅合金の表面を対接させた形で加熱加圧下で積層する方法であって、上記銅または銅合金の層は、上記積層後上記絶縁性の基材には強固に接着し、また上記箔または接着力低減中間層に対しては非常に弱い接着力を呈し、この銅または銅合金の層を引き裂くことなしに、接着力低減層を有していることもある上記箔を上記銅または銅合金の層から容易に分離できるように、上記箔上に電気メッキされ、かつ、上記箔は、上記積層期間中モールド板として作用することにより通常のモールド板の使用を排除可能とした、プリント回路基板を製造するための銅または銅合金クラッドの電気絶縁性基材の製造方法。
2. 上記樹脂含有電気絶縁性基材は、エポキシ樹脂またはポリイミドを含浸させたガラス・ファイバ・クロス、またはフェノール・フォルムアルデヒド樹脂を含浸させた紙からなるものである、請求項1に記載の方法。
3. 上記銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔の厚さが $50\sim600\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim400\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $150\sim400\mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の方法。
4. 上記銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔は、クロムまたは酸化アルミニウム等の酸化物からなる接着力低減層が形成されているものである、請求項1乃至3に記載の方法。
5. 上記箔はアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるものであって、上記箔は、厚さ $0.1\sim10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim5\mu\text{m}$ の銅または銅合金の層で電気メッキされ、その後、厚さ $0.01\sim1.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim1.0\mu\text{m}$ の電気メッキされたクロム層、および厚さ $1\sim35\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim18\mu\text{m}$ の銅または銅合金の層が電気メッキされているものである、請求項4に記載の方法。
6. 上記箔は銅または銅合金からなるものであって、上記箔は、厚

さ $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のクロム層で電気メッキされ、その後、厚さ $1 \sim 35 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 18 \mu\text{m}$ の銅または銅合金の層が電気メッキされているものである、請求項4に記載の方法。

7. 上記クロム層を電気メッキする前に、電気メッキによる表面積増大層、いわゆる処理が施されている請求項5または6に記載の方法。

8. 上記表面積増大層は銅または銅合金からなるものである、請求項7に記載の方法。

9. 上記アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルは、ピロリン酸銅を含む水溶液中において温度 $30 \sim 95^\circ\text{C}$ で電流を使用せずに処理され、その上に、例えば、同じ上記水溶液中において同じ上記温度で電流密度 $3 \sim 8 \text{ A/dm}^2$ を用いて銅の電気メッキを施されたものである、請求項1乃至3に記載の方法。

10. 上記メッキが1つの段階または複数の段階で行なわれている請求項1乃至9に記載の方法。

11. 上記積層段階の後、絶縁性基材に対して良好な接着力を与えるような樹枝状表面の表面積増大層が得られるように上記電気メッキを行う、請求項10に記載の方法。

12. 化学処理または電気メッキ等により得られた上記表面積増大層は、上記銅表面を不動態化するために亜鉛等のバリア層が形成されているものである、請求項10または11に記載の方法。

13. 請求項1乃至12に記載の方法を用いていわゆる多層プリント回路基板を作成するものである、請求項1乃至12に記載の方法。

14. 両面に銅または銅合金層が電気メッキされている銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルを、

両面に銅または銅合金の配線パターンが形成されているプラスチック積層板から成る複数の内層と、好ましくは半硬化状のエポキシ樹脂または類似物を含浸させたガラス・ファイバ・クロスから成り、上記層内の相互間および各重積体の最端部にある上記内層の外面と上記銅または銅合金がメッキされているフォイルとの間に配置されているプリプレグ・シートと、より成るシートの重積体の相互間および頂面に配置し、

このような複数のシートの重積体から成る材料を従来のモールド板を使用せずに加熱加圧下でモールドし、このモールドの後、上記シートの重積体を上記銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルに沿って、または上記フォイルに施された接着力低減層に沿って互いに分離する、

請求項13に記載の方法。

15. 厚さ $1\sim35\mu m$ 、好ましくは $1\sim18\mu m$ の銅または銅合金の層が、片面または好ましくは両面に電気メッキで形成された、厚さ $50\sim600\mu m$ 、好ましくは $100\sim400\mu m$ 、最も好ましくは $150\sim400\mu m$ の銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルを、プリント回路基板の作成のための銅または銅合金クラッド積層板のモールドにおける銅または銅合金の層用の基材とモールド板との複合体として、使用する方法であつて、

上記銅または銅合金の層が、モールドの後、上記フォイルに対してまたは上記フォイルに形成された接着力低減層に対しては弱い接着力を呈し、上記接着力低減層を持っていることもある上記フォイルを上記銅または銅合金の層から容易に分離できるように上記フォイルに電気メッキしている、銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルの使用方法。

【発明の詳細な説明】

プリント回路基板の製造法およびその使用部材

この発明は、プリント回路基板 (printed circuit boards) の製造法とその使用に関するものである。

電子業界ではプリント回路基板の製造に、通常はプリント配線パターンを用いる。この技法は、通常、出発材料として銅クラッドプラスチック積層板を使用して製造される、いわゆるプリント回路を使用することを意味している。その銅層には、たとえばプリント法でまたは光化学的方法によって、配線パターンのコピーが転写される。いわゆるエッチレジストであるこの形成されたパターンは、後続して行われる余分な(不必要的)銅のエッティングによる除去期間中、保護材(必要な銅の)として働く。その後、この完成した配線パターンを保持している積層板上に電子部品を取付けて、最も簡単な形式の完成プリント回路板が得られる。この銅の導体は、所要の電気的接続を形成し、また積層板は機械的な支持体を形成している。この電子ユニットの省スペースおよび省重量に関する可能性は良好である。この方法によると、高い信頼性の実現と合理的な生産が可能である。

最も一般的な基材(ベース)は、比較的簡単な回路に使用される、紙で補強されたフェノール樹脂積層板(ペーパー・レインフォースド・フェノーリック・ラミネート)と、高度の技術的要求がある場合に使用されるガラスクロス補強エポキシ樹脂積層板(グラスクロス・レインフォースド・エポキシレジン・ラミネート)である。上記以外の形式のファイバ強化積層板(ファイバ・レインフォースド・ラミネート)も使用されている。更に、プラスチック・フィルムやプラスチック被覆金属板などの基材も或る程度利用されている。

銅箔を使って銅被覆を作る場合に、半硬化状樹脂(パーシャリー・キュアード・レジン)を含浸させた基材形成用ファイバ含浸材料(いわゆるプリプレグ)の上に、銅の箔(箔)を載せ、続いて高温下で高い圧力でモールドすることは、一般的な方法である。これによって、樹脂の最終的な硬化が行われ、ファイバ材料は、シート状に圧縮され、このシートには銅箔も接着される。この銅箔の厚さは、通常は $3.5 \mu\text{m}$ であるが、それより厚い或いは薄い箔もある。別の一般的な方法は加熱および加圧によって、プラスチック・

フィルム上に銅箔を接着する（グリュイング）方法である。

電子技術の分野における急速な発達に伴って、特に導線の幅が狭くかつ導体相互の間隔が狭い回路において、良好な寸法精度を持ったプリント回路に対する需要が増加している。現に、線幅が0.1～0.2 mmでかつこれと同等の線相互間間隔を持ったプリント回路が、既に求められている。将来は、更に寸法の小さなものが要求されることになる。この様な発達は、より薄い銅層を持った積層板に対する要求を生じさせている。ここ数年間に、厚さが6～12 μmという銅箔を持った積層板がますます実用されるようになった。より薄い銅箔を使用すると、いわゆるアンダーカットが減少するという様な利点が得られる。アンダーカットは、エッティング溶液が、銅層の保護されていない部分を溶解するのみならずエッチレジストで覆われている銅の中までも食刻することに起因して、エッチレジスト直下の銅が除去されることと理解されている。アンダーカットは、特に導線の幅が小さいパターンの場合に、その寸法精度を許容できない程に低下させるという、難しい問題である。小さな導体幅に対するアンダーカットの影響については、更に詳しく次に説明する。

エッチレジストそれ自体を高い精度をもって塗布することは、正確な技法を使用すれば、可能である。しかし、アンダーカットのために、本質的にはエッチレジストのマスキング技術によって可能である筈の、たとえば線の幅および導体間隔の良好な寸法精度を維持することに困難さを生じる。より薄い銅層が有利であるというのは、小さな線幅と小さな導体間隔についてのみではない。薄い銅層は、より大きな線幅や導体間についてもその寸法精度を改善することになり、それは、たとえば電子的な構造物を製作する際に導体相互間の電気的影響を考慮せねばならぬ様な場合に有利である。これらの要求は、たとえば高周波数で動作する電子システム等において、将来増加するものと予想される。

より薄い銅層を使用することによる別の利点はエッティング時間が可成り短縮され、またエッティング溶液の消費量が少なくなることである。薄い銅層を使えば銅の消費量も同様に減少する。この後者の理由によって、寸法精度に対する要求がそれ程高くない場合にも、薄い銅層は有利であることが判る。

導体の銅の厚さが大きいことを必要とする場合には、周知の方法による、銅の

化学的被着によって、または電気的被着によって、その厚さを増すことができる。このことは、大抵の場合は完成プリント回路の全表面中の小さな部分にしか過ぎない、その回路の金属でカバーされている部分のみに銅が使用されることを意味している。導体の銅の厚さは、適当な技法を使用すれば良好な寸法精度をもつて増大させることができ、また、表裏両面に銅の配線パターンが形成されている絶縁基材の場合には、その基材の両面のプリント回路相互間のみならず電気部品取付け用の孔にも電気的接続を形成する、いわゆるスルーホール・メッキ法を使用して適当に増大させることができる。この場合には、スルーホールのメッキを含むどの様な付加処理段も必要ではない。導体の主要部分およびスルーホールのメッキ層は、一様な同時被着金属層を構成しており、信頼性が高いという利点がある。

上述した、一方の表面または表裏両面に配線パターンを有する比較的簡単なプリント回路基板の他に、いわゆる多層（マルチレイヤー）プリント回路基板が市販されている。

その様な多層プリント回路基板は、それぞれ好ましくは両面に、配線パターンが形成されている金属層または合金層を有する、熱硬化性樹脂含浸強化材料の薄い積層板の絶縁性基材からなる数層のいわゆる内層と、完全には硬化していない熱硬化性樹脂を含浸した強化材料から成るいわゆるプリプレグ・シートにより成り、このプリプレグ・シートは上記の内層の相互間に配置されている。

多層プリント回路基板は、高級電子装置用に使用されるもので、屢々、中間プリプレグ・シートを有する上記した種類の2層またはそれ以上の内層で構成されている。更に、複数の内層の重積体（スタック）の両面には、金属または合金の薄層を一面に有する上記した種類の積層板から成る外側層が設けられている。その金属層は外側を向いている。或る場合には、この外側層は、上記積層板の代わりに金属または合金の薄いフォイルで構成されている。一番外側の内層と上記の外側層との間にもプリプレグ・シートが設けられている。

薄い銅層を有するプリント回路基板の製造プロセスがスエーデン国特許第7110929-2号に開示されている。この特許の場合には、たとえばアルミニウムである仮基材を使ってその上に薄い連続的な銅層を電子メッキしている。この

仮基材上の銅層を絶縁性基材に対接させ、加熱および加圧してこの基材に積層している。この積層工程の後その仮基材はエッチングして、または機械的にひき剥がして除去される。数枚の銅クラッド積層板または多層基板は、このプロセス中に、前述したその他のプロセス中と同様に、同時にモールドされる。製造された積層板の表面が充分良好な平滑度および清浄度を呈するようするため、上記の様な種々のいわゆる積層板の重積体（スタックすなわち積重ねたもの）の間にモールド板を配置する。この様なモールド板は、多くの場合、厚さが少なくとも1.5 mmの鋼性である。モールド工程に先立って、このモールド板は注意深く磨くと共に清浄化して、廃棄される製品の数を少なくし得るようにする。工場敷地内に存在する已むを得ない塵埃もこの廃棄問題に大きな影響を及ぼす。

モールド板を取扱うことは高価につきまた難しいことではあるが、数10年間に亘って必要であると考えられて来た。

この発明によれば、上記した難しくかつ高価につく、従来のモールド板の使用を排することが可能になった。この発明は、プリント回路基板用の、銅または銅合金クラッド電気絶縁性基材の製造法に関するものである。銅または銅合金の未パターン処理層が電気メッキ法により1~35 μm好ましくは1~18 μmの厚さに一方の面好ましくは両面に形成されている銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルを、その銅または銅合金の表面を電気絶縁性の樹脂含有基材に対接させた状態で、加熱加圧して積層する。上記の銅または銅合金の層は、フォイル上に次の様な具合に電気メッキされている。すなわち、この複数銅または銅合金層は、積層後絶縁性基材に強固に接着し、同時にフォイルに対してまたは接着力低減中間層に対しては非常に弱い接着力を呈するようにメッキする。この接着力低減層を有することのあるフォイルは銅または銅合金層を引き裂くことなしにこの銅または銅合金層から容易に分離すなわち剥がすことができる。この発明の特徴とするところは、積層工程中上記のフォイルがモールド板として働き、そのため従来のモールド板を使用せずに済むことである。

この発明を通じて、使い捨て型の新しいフォイルが使用される。このフォイル上には銅または銅合金層が電気メッキされる。従って従来の鋼板を使用した場合における上記したような清浄化の問題や塵埃の問題はすべて除かれる。アルミニ

ウムと銅は、鋼に比べると熱の良導体であるから、熱硬化性樹脂の硬化度がより均一になるために、製造される銅積層体の品質はより均一である上に良質なものとなる。この発明によれば、非常に一様な銅表面を持った積層板を得ることができる。これは、積層工程において電気メッキされた銅または銅合金層が、それよりも厚くかつ柔らかい（ソフト）アルミニウムまたは銅のフォイルに付着しているという事実に因るのである。従って、直下に位置しているガラス・ファイバ・クロスの組織は銅表面には転写されない。そのために、通常この技術で使用されているガラス・ファイバ・クロスよりも目の粗い（coarser）ガラス・ファイバ・クロスを使用できるようになる。この目の粗いクロスは薄い（thinner）クロスよりも、積層板に対して良好な寸法安定性を与える。その上、目の粗いクロスは安価である。

この銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルの適切な厚さは $5.0 \sim 60.0 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $10.0 \sim 40.0 \mu\text{m}$ 、最も好ましい厚さは $15.0 \sim 40.0 \mu\text{m}$ である。前述したように、通常の鋼製モールド板は、通常約 1.5 mm の厚さである。この発明によれば、モールド板が占有するスペースが減少するので、プレス機の容量が増加する。その上、アルミニウムと銅は鋼に比べて熱伝導率が高いので、モールド・サイクルに費やされる時間を短縮することができる。

この樹脂含有絶縁性基板は、多くの異種材料たとえばエポキシ樹脂またはポリイミドを含浸させたガラス・ファイバ・クロス、或いはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を含浸させた紙などで構成することもできる。

この発明により、積層工程後の銅またはアルミニウムのフォイルと銅または銅合金層との間に必要な弱い接着力を得るために、幾つかの異なった方法を使用することができる。フォイルに、たとえば、酸化アルミニウムのような酸化物から成る接着力低減被覆を形成することができる。この様な方法はスエーデン国特許第7405449-5号に開示されている。

上記とは別の方では、フォイル上にクロム層を電気メッキする。アルミニウム・フォイルを使用する場合には、このフォイル上に $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに銅層または銅合金層を電気メッキし、続いて 0.0

1~1.5 μm、好ましくは0.05~1.0 μmの厚さにクロム層を電気メッキし、次に前述した1~35 μm、好ましくは1~18 μmの厚さに銅または銅合金の層を設けるやり方が適当している。

また、上記の代わりに銅または銅合金のフォイルを使用する場合は、そのフォイル上に0.01~1.5 μm、好ましくは0.05~1.0 μmの厚さのクロム層を電気メッキし、続いて上記の1~35 μm、好ましくは1~18 μm厚さの銅または銅合金の層を設けるやり方が適当する。

銅フォイルを使用するかアルミニウム・フォイルを使用するかに関係なく、フォイルにはクロム層を施す前に電気メッキによって表面積増大層 (surface magnifying layer) を形成しておくことが良い。この表面積増大層は銅または銅合金より成るものであることが好ましい。

接着力を弱くする別の方法が米国特許第3969199号に記載されている。その方法に従えば、フォイルを、アルカリ金属の亜鉛酸塩、鉄の水溶性塩、コバルトまたはニッケルおよび錯生成剤を含むアルカリ水溶液で処理する。次に、施された被覆を除去するために、このフォイルを酸処理する。その後でフォイル上に銅の電気メッキを施す。

弱い接着力を得るために別の方法は、フォイルをピロリン酸銅の水溶液中で30~95°C、好ましくは、50~75°Cの温度で無電流 (currentless) 処理することである。次に、たとえば、上記と同じ溶液を用い、同じ温度で、3~8 A/dm²の電流密度で、銅の電気メッキを行う。

米国再発行特許第29820号の例1には、上記の弱い接着力を得るための1つの方法も開示されている。

弱い接着力とするために上述のどの方法を用いるかにかかわらず、次の、銅の電気メッキは、上記と同じかまたは異なる電流密度で、1ステップまたはそれ以上の複数ステップで行うことができる。この種々の銅メッキ浴は幾つかの異なった組成とすることができます。この電気メッキは、積層工程の後で絶縁性基材に対して良好な接着力を呈する、表面積増大作用を持つ樹枝状の (dendrite resembling) 表面層が得られるように、適性に行われる。表面積層増大層には、次に、通常はバリヤ層が形成される。このバリヤ層は、たとえば亜鉛層とすることがで

き

、銅の表面を不動態化（安定化）させることを目的としている。

この発明による方法は、いわゆる多層プリント回路基板の製造に特に適するものである。両面に銅または銅合金のメッキを施された、銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルは、次に、両面に銅または銅合金の配線パターンが形成されている、プラスチック積層板でできた数個の内層（inner layers）といわゆるプリプレグ・シートとより成るモールド重積体（mould stacks）の、上面およびその重積体相互間に置かれる。上記プリプレグ・シートは上記内層の相互間および各重積体の一番下の内層の外面と銅クラッド・アルミニウム・フォイルとの間に置かれている。このプリプレグ・シートは、好ましくは半硬化状態のエポキシ樹脂または同様な物質を含浸させたガラス・ファイバ・クロスにより成るものである。ある数のその様なモールド重積体（mould stacks）を積重ねた重積体（stack）を、通常のモールド板を使わずに加熱加圧下でモールドする。このモールド工程の後で、モールド重積体は、銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルに沿って、或いはそれらのフォイルに施された接着力低減中間層に沿って、分離される。得られた多層基板の2つの外面上におけるカバーされていない銅表面には、次に通常の手法で配線パターンを形成することができる。

使用済みのフォイルは製造業者に戻され、そこで新しいフォイルの製造に利用される。従って、この発明による上記の方法は、環境面および経済性の面からも好ましい方法である。

この発明は、また、厚さが $50 \sim 600 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 400 \mu\text{m}$ で最も好ましい厚さとしては $150 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、一方の面または好ましくは両方の面に厚さが $1 \sim 35 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 18 \mu\text{m}$ の銅層または複数の銅合金層が電気メッキにより形成された銅、銅合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金のフォイルを、プリント回路基板の製造時の銅クラッド積層板のモールド期間中に、使用することから成る。この銅層は、モールド工程の後、フォイルに対して或いはフォイルに形成された接着力低減層に対して、接着力低減層

を持っていることもあるこのフォイルを銅層から容易に剥がし得るような、弱い接着力を呈するように、フォイル上に電気メッキされる。

この発明を、更に、ここに記載されている具体的な例によって説明する。その例1は、従来のモールド板を使用することなしに、この発明の一実施形態に従つて、銅クラッドアルミニウム・フォイルにより銅クラッド積層板を製造する様子を示すものである。例2は、例1と同じプロセスを示しているが、この場合は銅クラッド銅フォイルを使用している。

例1

厚さ $200\mu\text{m}$ のアルミニウムフォイル(箔)を、次の物質を含む水溶液中において温度 40°C で30秒間エッティングを行った。

N a O H 3 0 g / l

ロシェル塩 4 6 g / l

炭酸ナトリウム 4 6 g / l

次に、アルミニウムフォイルを脱イオン水中ですすぎ洗いした。

次の段階(ステップ)では、このアルミニウムフォイルに次の水溶液中において温度 40°C で亜鉛被覆またはジンケート処理被覆(zincate)を形成した。

N a O H 5 0 g / l

酸化亜鉛 5 g / l

ロシェル塩 5 0 g / l

硝酸ナトリウム 1 g / l

塩化鉄 2 g / l

次に、アルミニウムフォイルを再び脱イオン水中ですすぎ洗いした後、電気メッキ段階において次の物質を含む水溶液を用いて電気メッキを行った。

ピロリン酸カリウム 2 9 0 g / l

ピロリン酸銅 5 0 g / l

この水溶液のpHは8.5である。電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電気メッキを20秒間行った。

次に、アルミニウムフォイルを脱イオン水中で洗浄した。

次に、アルミニウム箔を次の物質を含む水溶液において温度28°C、電流密度5A/dm²で20秒間処理して、その表面に粗い表面構造を形成した（即ち、こぶ状メッキを施した）。

硫酸銅 7 g/1

（金属銅としての計算値）

H₂SO₄ 8.0 g/1

この粗い銅の表面の上に、次の物質を含む水溶液を使用して温度28°C、電流密度25A/dm²で別の封孔用（シーリング）銅層を形成した。

硫酸銅 6.5 g/1

（金属銅としての計算値）

H₂SO₄ 7.0 g/1

電気メッキは40秒間行った。この時点までに得られた粗い表面層を含めた銅の厚みの合計は約2.5μmであった。

次に、アルミニウム箔を次の物質を含む水溶液中で、温度30°C、電流密度20A/dm²で20秒間電気メッキして、クロム被覆層またはクロメート処理(chromate)層を形成した。

クロム酸 3.0 g/1

（CrO₃としての計算値）

H₂SO₄ 0.3 g/1

次に、アルミニウム箔を次の物質を含むpH8.5の水溶液において電流密度5A/dm²で20秒間電気メッキした。

ピロリン酸カリウム 29.0 g/1

ピロリン酸銅 5.0 g/1

次に、アルミニウム箔を次の物質を含む水溶液中で、温度28°C、電流密度35A/dm²で60秒間電気メッキした。

硫酸銅 6.5 g/1

（金属銅としての計算値）

H₂SO₄ 7.0 g/1

得られた銅層の厚さは $7 \mu\text{m}$ であった。

次に、アルミニウム箔を次の物質を含む水溶液中で、温度 30°C 、電流密度 $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ で 30 秒間電気メッキした。

硫酸銅 $7 \text{ g}/1$

(金属銅としての計算値)

H_2SO_4 $80 \text{ g}/1$

この段階では粗い銅の表面が得られた。

次に、アルミニウム箔を次の物質を含む水溶液において温度 28°C 、電流密度 $35 \text{ A}/\text{dm}^2$ で電気メッキした。

硫酸銅 $65 \text{ g}/1$

(金属銅としての計算値)

H_2SO_4 $70 \text{ g}/1$

次に、アルミニウム箔に既知の方法で銅の不動態化 (passivating) 層を形成した。

上述の方法により、分離可能な (releasable) 厚さ約 $9 \mu\text{m}$ の銅層がアルミニウム箔の両面に得られた。

従来のプレス (圧着) 機に、次のような複数のシート (薄板) を各々が他者之上に載るように順番に積重ね (stack) た。

上記複数のシートとは、上述の方法により得られた 1 つの銅被覆アルミニウム箔、エポキシ樹脂を含浸させた型 7628 のガラス・ファイバ・クロスからなる 5 枚のプリプレグ・シート、別の 1 つの銅被覆アルミニウム箔、上記と同様の 5 枚のプリプレグのシート、およびまた別の 1 つの銅被覆アルミニウム箔の諸シートである。

上記の重積体 (積重ねたシート) は、 180°C で 1.5 時間、従来のプレスプレート (板) を用いずに圧力 35 kp/cm^2 を加えてプレスした。両面に強く接着した銅層を有する積層板が得られ、こうして形成された積層板は容易に分離できた。かなり薄いプレスプレート (アルミニウム箔) およびかなり粗いガラス・ファイバ・クロスを使用したにもかかわらず、得られた積層の銅表面

は $R_z = 3.5 \mu\text{m}$ 、 $R_A = 0.5 \mu\text{m}$ の粗さになった。これは非常に良好な値である。

例 2

厚さ $200 \mu\text{m}$ の銅フォイルを注意深く清浄化した。

次に、この銅フォイルを次の物質を含む水溶液中で温度 28°C 、電流密度 5

A/dm^2 で 20 秒間処理して、その表面に粗い表面構造を形成した（こぶ状メッキを施した）。

硫酸銅

(金属銅としての計算値) $7 \text{ g}/1$

H_2SO_4 $80 \text{ g}/1$

この粗い銅の表面の上に、次の物質を含む水溶液において温度 28°C 、電流密度 $25 \text{ A}/\text{dm}^2$ で別の封孔用銅層を形成した。

硫酸銅 $65 \text{ g}/1$

(金属銅としての計算値)

H_2SO_4 $70 \text{ g}/1$

電気メッキは 40 秒間行った。この時点までに得られた粗い表面層を含めた銅の厚みの合計は約 $2.5 \mu\text{m}$ であった。

次に、この銅フォイルを次の物質を含む水溶液中で温度 30°C 、電流密度 $20 \text{ A}/\text{dm}^2$ で 20 秒間電気メッキして、クロム被覆層またはクロメート処理 (chromate) 層を形成した。

クロム酸 $30 \text{ g}/1$

(CrO_3 としての計算値)

H_2SO_4 $0.3 \text{ g}/1$

次に、この銅フォイルを次の物質を含む pH 8.5 の水溶液中で、電流密度 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ で 20 秒間電気メッキした。

ピロリン酸カリウム $290 \text{ g}/1$

ピロリン酸銅 $50 \text{ g}/1$

次に、銅フォイルを次の物質を含む水溶液中で、温度 28°C 、電流密度 35

A/dm^2 で60秒間電気メッキした。

硫酸銅 65 g/l

(金属銅としての計算値)

H₂SO₄ 70 g/l

得られた銅層の厚みは7 μmであった。

次に、銅フォイルを次の物質を含む水溶液中で、温度30°C、電流密度10

A/dm^2 で30秒間電気メッキした。

硫酸銅 7 g/l

(金属銅としての計算値)

H₂SO₄ 80 g/l

この段階では粗い銅の表面が得られた。

次に、この銅フォイルを次の物質を含む水溶液中で、温度28°C、電流密度35 A/dm²で電気メッキした。

硫酸銅 65 g/l

(金属銅としての計算値)

H₂SO₄ 70 g/l

次に、この銅フォイルに既知の方法で銅の不動態化層を形成した。

上述の方法により、分離可能な厚さ約9 μmの銅層を両面に形成したアルミニウムまたは銅フォイルが得られた。

従来のプレス(圧着)機に、次のような複数のシートを各々が他者の上に載るように順番に積重ねた。

上記複数のシートとは、上述の方法により得られた1つの銅被覆アルミニウムまたは銅フォイル、エポキシ樹脂を含浸させた型7628のガラス・ファイバ・クロスからなる5枚のプリプレグ・シート、別の1つの銅被覆のアルミニウムまたは銅フォイル、上記と同様の5枚のプリプレグ・シート、およびまた別の1つの銅被覆アルミニウムまたは銅フォイルの諸シートである。

上記の重積体は、180°Cで1.5時間、従来のプレスプレートを用いずに圧力35 kPa/cm²を加えてプレスした。両面に強く接着した銅層を有する2

つの積層板が得られ、こうして形成された積層板は容易に分離できた。かなり薄いプレスプレート（銅フォイル）およびかなり粗いガラス・ファイバ・クロスを使用したにもかかわらず、得られた積層板の銅表面は $R_z = 3.8 \mu\text{m}$ 、 $R_A = 0.5 \mu\text{m}$ の粗さになった。これは非常に良好な値である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 93/00786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC5: H05K 3/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC5: H05K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
DIALOG: WPI, CLAIMS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3990926 (JIRI K. KONICEK), 9 November 1976 (09.11.76), abstract	1-15
A	GB, A, 1458260 (YATES INDUSTRIES, INC.), 15 December 1976 (15.12.76), page 5, line 45 - line 50	4
A	US, A, 4715116 (JOHN E. THORPE ET AL), 29 December 1987 (29.12.87), abstract	1-15
A	US, A, 4781991 (JOHN E. THORPE ET AL), 1 November 1988 (01.11.88), abstract	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 14 December 1993		Date of mailing of the international search report 22-12-1993
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer Sven-Olof Wirlée Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 93/00786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4421608 (DONALD G. MCBRIDE), 20 December 1983 (20.12.83), abstract --	1-15
A	US, A, 4394419 (JIRI K. KONICEK), 19 July 1983 (19.07.83), abstract --	1-15
A	US, A, 4503112 (JIRI K. KONICEK), 5 March 1985 (05.03.85), abstract --	1-15
A	US, A, 5049434 (WILLIAM M. WASULKO), 17 Sept 1991 (17.09.91), abstract --	1-15
A	US, A, 4774122 (EDWARD ADLER), 27 Sept 1988 (27.09.88), abstract --	1-15
A	US, A, 4401521 (KAORU OHMURA ET AL), 30 August 1983 (30.08.83), abstract --	1-15
A	US, A, 4088544 (IRVING J. HUTKIN), 9 May 1978 (09.05.78), abstract --	1-15
A	US, A, 4073699 (IRVING J. HUTKIN), 14 February 1978 (14.02.78), abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

16/10/93

International application No.	
PCT/SE 93/00786	

Patent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)		Publication date
US-A- 3990926	09/11/76	AT-B-	330878	26/07/76
		AU-B-	473783	01/07/76
		AU-A-	4577572	28/02/74
		BE-A-	788117	28/02/73
		BE-A-	811692	28/08/74
		CA-A-	978658	25/11/75
		CH-A-	579860	15/09/76
		DE-A,B-	2242132	08/03/73
		DE-A,C-	2264956	16/10/75
		DE-A-	2409353	29/08/74
		FR-A,B-	2151002	13/04/73
		FR-A-	2219608	20/09/74
		GB-A-	1401815	30/07/75
		GB-A-	1403976	28/08/75
		GB-A-	1460602	06/01/77
		LU-A-	65970	01/03/73
		LU-A-	69493	05/06/74
		NL-A-	7211835	02/03/73
		NL-A-	7402670	30/08/74
		SE-B,C-	364166	11/02/74
		US-E-	RE29820	31/10/78
GB-A- 1458260	15/12/76	BE-A-	813813	16/08/74
		DE-A,C-	2413932	14/11/74
		FR-A,B-	2227351	22/11/74
		JP-C-	968402	31/08/79
		JP-A-	50002658	11/01/75
		JP-B-	54002179	03/02/79
		LU-A-	69919	06/08/74
		NL-A-	7404748	29/10/74
		SE-B,C-	406023	15/01/79
US-A- 4715116	29/12/87	AU-B-	572945	19/05/88
		AU-A-	3789485	12/07/85
		EP-A,B-	0198835	29/10/86
		SE-T3-	0198835	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

16/10/93

 International application No.
PCT/SE 93/00786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A- 4781991	01/11/88	AU-B-	572945	19/05/88
		AU-A-	3789485	12/07/85
		EP-A,B-	0198835	29/10/86
		SE-T3-	0198835	
US-A- 4421608	20/12/83	DE-A-	3376380	26/05/88
		EP-A,B-	0087551	07/09/83
US-A- 4394419	19/07/83	EP-A-	0071706	16/02/83
US-A- 4503112	05/03/85	EP-A-	0071706	16/02/83
US-A- 5049434	17/09/91	CA-A-	1230183	08/12/87
		EP-A-	0160345	06/11/85
US-A- 4774122	27/09/88	DE-A-	3784211	25/03/93
		EP-A,B-	0265161	27/04/88
US-A- 4401521	30/08/83	EP-A,B-	0053490	09/06/82
		JP-C-	1596477	27/12/90
		JP-B-	2019992	07/05/90
		JP-A-	57091590	07/06/82
US-A- 4088544	09/05/78	NONE		
US-A- 4073699	14/02/78	NONE		

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶ 識別記号 序内整理番号 F I
C 2 5 D 3/58 9541-4K

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN
, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, H
U, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN
, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SK, UA, US, VN

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成13年2月13日(2001.2.13)

【公表番号】特表平8-503174

【公表日】平成8年4月9日(1996.4.9)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-511508

【国際特許分類第7版】

B32B 15/08

C25D 5/30

H05K 3/00

// C25D 3/04

3/38

3/58

【F I】

B32B 15/08 J

C25D 5/30

H05K 3/00 R

C25D 3/04

3/38

3/58

特許法第17条の2第2項
1号の規定による補正

手続補正書

平成12年9月14日

特許庁長官 聞

1 事件の表示

特願平 6-511508号

2 補正をする者

名称 フオイル テクノロジー ディベロップメント
コーポレーション

3 代理人

識別番号 100062993
住所 兵庫県明石市大羽石町1丁目1番4号
白帝グランドビル6階
氏名 弁理士 田中 浩
電話 078-911-9111
FAX 078-911-9227
識別番号 100050210
住所 兵庫県明石市大羽石町1丁目7番4号
白帝グランドビル6階
氏名 弁理士 木村 正俊

4 補正対象書類名

明細書

5 補正対象項目名

明細書

6 補正の内容

(1) 明細書の第3頁第26行中の「電子メッキ」を「電気メッキ」と訂正する。

(2) 同書第4頁第20行中の「複数の」と訂正する。

(3) 同書第6頁第29行中の「このパリヤ層は、たとえば」を「このパリヤ層は、たとえば電気メッキまたは化学処理によって形成することができ、たとえば」と訂正する。